BEITRÄGE
ZUR
KENNTNISS DES HYDRASTINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON

WILHELM KERSTEIN
AUS IBBENBÜREN.

HALLE A. S.
GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI
1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0010

Das Hydrastin ist im Jahre 1851 von Duvans [1]) in dem Rhizom von Hydrastis canadensis L, einer in Nord-Amerika einheimischen, Golden Seal, auch Yellow Puccon genannten Ranunculacee, entdeckt worden.

Der Name Hydrastin rührt von Perrins her, welcher unabhängig von Mahla auch zuerst das Vorkommen des Berberins in der Hydrastis-Wurzel nachgewiesen hat.

Nach Kraut hat das Hydrastin die Formel C_{22} H_{23} NO_6, einen Ausdruck, welchen Mahla [2]) und später Power [3]) experimentell bestätigt haben.

In neuerer Zeit haben sich E. Schmidt [4]), Eykmann [5]), Freund und Will [6]), sowie Fr. Wilhelm [7]) mit der Untersuchung des Hydrastins und seiner Derivate beschäftigt.

Nach den eingehenden Untersuchungen dieser Forscher kommt dem Hydrastin nicht mehr die von Kraut, Mahla und Power acceptirte Formel: $C_{22}H_{23}NO_6$, sondern vielmehr der Ausdruck; $C_{21}H_{21}NO_6$ zu.

---

1) Archiv d. Pharmacie, 22 B 23 H 1884.
2) Sill. Amer. Journ. (2) XXXVI 546.
3) Chemisches Centralblatt 50, 1884.
4) Mittheilungen aus d. pharm. chem. Inst. Marburg 1888.
5) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 1886.
6) Berichte d. deutsch-chem. Gesellschaft XX. S. 88.
7) Inaug.-Dissert. Erlangen 1888.

Obschon gerade diese neueren Arbeiten auch nach anderer Richtung hin über das Hydrastin, im Besonderen über die chemische Natur dieser Base Aufklärung gebracht haben, bleiben doch noch eine Reihe, diesen Gegenstand betreffender Fragen übrig, welche noch ihrer Lösung harren.

Die nachstehenden Untersuchungen sollen einen weiteren Beitrag zur Kenntniss dieser Base und ihrer Abkömmlinge liefern.

Darstellung des Hydrastins.

Das für die vorliegende Arbeit erforderliche Hydrastin habe ich mir grösstentheils aus der Wurzel von Hydrastis canadensis dargestellt, zum kleineren Theil habe ich es aus Rohhydrastin und aus dem käuflichen Fluidextrakte gewonnen, endlich habe ich auch mit gekauftem Material, welches ich zuvor aus Alkohol umkrystallisirte, gearbeitet.

Aus der Wurzel von Hydrastis canadensis habe ich eine Ausbeute von 1,37 Procent erhalten, aus dem Rohhydrastin von 38% und aus dem Fluidextrakte von 1,1%.

Nach Simonsohn [1]) soll der höchste Procentgehalt der Wurzel 0,238 Hydrastin betragen, Fr. Wilhelm [2]) erhielt dagegen eine Ausbeute von 1%, C. Denner [3]) von 1,5—1,6%; während nach anderen Angaben das Hydrastin sogar in einer Menge von 1,9—2,0% in der Hydrastis-Wurzel enthalten sein soll. A. Kremel [4]) erhielt z. B. aus der Wurzel 1,90% und aus dem Fluidextrakte 2,33% Hydrastin.

Zur Darstellung des Hydrastins aus der Wurzel von Hydrastis canadensis benutzte ich das von Fr. Wilhelm [5]) angegebene Verfahren.

Die zu einem groben Pulver zerkleinerte Wurzel wurde zu diesem Zwecke mit essigsäurehaltigem Wasser dreimal je eine Stunde lang gekocht, die geklärten und filtrirten Auszüge hierauf bis zur dünnen Syrupsconsistenz einge-

1) Amer.-Drugg. Mai 1885.
2) Inaug.-Dissert. Erlangen 1888.
3) Pharm. chem. Inst. Marburg 1888.
4) Pharm. Post 1888. 21, 149.
5) Inaug.-Dissert. Erlangen 1888.

dampft und alsdann mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt.

Nach eintägigem Stehen hatte sich das Berberin als Sulfat abgeschieden, und konnte dasselbe daher leicht durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden.

Das Filtrat wurde zur Gewinnung des Hydrastins alsdann mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, der hierdurch entstandene harzartige Niederschlag zunächst durch Coliren und Filtriren gewonnen, und mit Wasser ausgewaschen.

Da eine Probe des letzteren Filtrats, durch Salzsäure schwach angesäuert, mit den allgemeinen Alkaloidreagentien, und besonders mit Gerbsäurelösung eine starke Reaktion lieferte, so versetzte ich die ganze, zuvor angesäuerte, vom Hydrastin getrennte Flüssigkeit so lange mit Tanninlösung, als noch ein Niederschlag entstand, um eventuell das schon wiederholt vergeblich gesuchte dritte Alkaloid der Hydrastiswurzel zu gewinnen.

Fr. Wilhelm hat dieses, mit dem Namen „Canadin“ belegte und noch sehr wenig bekannte Alkaloid aus dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage isolirt.

Auch Freund und Will, welche vermuthen, dass neben Berberin und Hydrastin in der Wurzel noch zwei andere Alkaloide, das Xanthopuccin und Canadin vorkommen, haben aus jenen harzigen Produkten, welche bei der Fällung des Hydrastins entstehen, durch Auskochen mit verdünntem Alkohol und Ausschütteln der Lösung mit Aether Krystalle erhalten, welche sich wesentlich vom Hydrastin unterscheiden.

Auf die Produkte, welche ich neben Berberin und Hydrastin erhielt, werde ich im Verlaufe dieser Arbeit noch eingehender zu sprechen kommen.

Der durch Ammoniak aus dem Extracte erhaltene Niederschlag wurde zunächst getrocknet, fein zerrieben und mit Essigäther so lange extrahirt, als noch etwas in denselben in Lösung ging.

Beim Erkalten des Essigäthers schossen direkt haselnussgrosse, noch etwas braun gefärbte Krystalle an, welche ich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther und dann aus Alkohol farblos und in chemischer Reinheit erhielt.

Der Schmelzpunkt derselben lag, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Fr. Wilhelm und Power, bei 132°, nach älteren Angaben[1]) soll derselbe bei 135° liegen.

Die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Alkaloides ergaben folgende Procentzahlen:

I. 0,1985 der Substanz lieferten

0,4795 CO_2 = 65,8% C und 0,1015 H_2O = 5,68% H.

II. 0,1823 ergaben 0,4405 CO_2 = 65,90% C und 0,0935 H_2O = 5,70% H.

III. 0,3180 nach der Methode von Kjeldahl mit concentrirter und rauchender Schwefelsäure zu gleichen Theilen und Zusatz von etwas Platinchlorid, bis zur Entfärbung erhitzt, die heisse Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, und das gebildete Ammoniak nach Uebersättigung mit Natronlauge, in $^1/_{10}$ Normalsalzsäure geleitet, neutralisirte 7,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure, was einem Gehalte von 3,47% Stickstoff entspricht.

IV. Das aus 0,2854 gebildete Ammoniak verbrauchte 7,2 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zur Neutralisation, entsprechend einem Gehalt von 3,53% Stickstoff.

Gefunden.

	I	II	III	IV
C	65,80%	65,90%	—	—
H	5,68%	5,70%	—	—
N	—	—	3,47%	3,53%.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6$.

C = 65,78%
H = 5,48%
N = 3,63%

Obige Werthe führen ebenfalls zu der zuerst von Eykman aufgestellten Formel: $C_{21}H_{21}NO_6$.

Salze des Hydrastins.

Obschon von den Salzen des Hydrastins das Hydrochlorat und das Sulfat arzneilich angewendet, bezüglich zu dem arzneilichen Gebrauche empfohlen werden, liegen bis-

1) Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie. Neues Jahrb. d. Pharm. u. v. Faecher, Speyer 1864. B. 32.

her in der Literatur keinerlei Angaben über deren Bereitungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung vor.

Diese eigenthümliche Erscheinung findet in dem Umstande vielleicht eine Erklärung, dass die wässerigen, durch Neutralisation von Hydrastin mit den betreffenden Säuren erhaltenen Salzlösungen, sowohl bei dem direkten Eindampfen, als auch beim freiwilligen Verdunsten nur durchscheinende, amorphe, zu weissem Pulver zerreibliche Massen liefern.

Auch in alkoholischer Lösung wollte es bisher nicht gelingen, die Salze des Hydrastins direkt zur Krystallisation zu bringen.

Ich habe daher versucht, diese Verbindungen auf eine andere, im Nachstehenden beschriebene Weise in reiner Gestalt zu isoliren.

Salzsaures Hydrastin.

$C_{21} H_{21} NO_6 . HCl$.

Zur Darsteltung des salzsauren Hydrastins löste ich Hydrastin in wasser- und alkoholfreiem Aether und leitete in diese Lösung, und zwar nur auf die Oberfläche derselben solange getrocknetes Salzsäuregas ein, als noch eine Abscheidung von Hydrochlorat entstand.

Das so erhaltene salzsaure Hydrastin bildet, über Schwefelsäure getrocknet, ein weisses mikrokrystallinisches Salz, welches in heissem Wasser und in Chloroform sehr leicht löslich ist.

Die Analyse desselben ergab folgende Werthe:

I. 0,1495 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0,0510 Ag Cl.

$= 8{,}44\%$ Cl $= 8{,}67\%$ H Cl.

II. 0,2370 gaben 0,0810 Ag Cl

$= 8{,}49\%$ Cl $= 8{,}72\%$ H Cl.

Gefunden	I	II
H Cl	8,67%	8,72%.

Berechnet für $C_{21} H_{21} NO_6$ H Cl.

H Cl $= 8{,}70\%$.

Ein salzsaures Hydrastin, im Laboratorium von Parke, Davis & Comp., Detroit, bereitet, unterwarf ich ebenfalls der Analyse und fand folgenden Gehalt an Salzsäure.

0,4250 lieferten 0,1325 AgCl = 7,69% Cl = 7,90% HCl.

Gefunden:

HCl = 7,90%.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6HCl$.

HCl = 8,70%.

Bromwasserstoffsaures Hydrastin.

$C_{21}H_{21}NO_6HBr$.

Das bromwasserstoffsaure Hydrastin erhielt ich in analoger Weise, wie das salzsaure Salz, indem ich trockenes Bromwasserstoffgas so lange in eine concentrirte Lösung von Hydrastin in absolutem Aether einleitete, als noch eine Abscheidung entstand.

Das erhaltene Salz wurde abfiltrirt und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Das bromwasserstoffsaure Hydrastin ist ein weisses, mikrokrystallinisches Salz, welches in Chloroform sehr leicht löslich dagegen in Wasser weniger leicht löslich ist, als das salzsaure Hydrastin.

Ich hielt auch hier eine Brombestimmung für ausreichend und fand folgende Procente:

I. 0,3300 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,1361 AgBr = 17,5% Br = 17,7% HBr.

II. 0,3855 gaben 0,1530 AgBr.

= 16,90% Br = 17,11% HBr.

Gefunden	I	II
HBr	17,70%	17,11%.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6HBr$.

HBr = 17,45%.

Jodwasserstoffsaures Hydrastin

$C_{21}H_{21}NO_6HJ$.

Das jodwasserstoffsaure Hydrastin wurde durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in eine ätherische Lösung des Hydrastins als ein Salz von gelblich-brauner Farbe erhalten.

Dasselbe ist sehr schwer in heissem, sowie in salpetersäurehaltigem Wasser löslich.

Die Analysen für dieses Salz ergaben folgenden Jodgehalt:

I. 0,2660 Substanz lieferten 0,1231 AgJ
= 24,9% J = 25,09% HJ.
II. 0,5402 gaben 0,2480 AgJ
= 24,81% = 25,00% HJ.

Gefunden	I	II
HJ	25,09%	25,00%.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6HJ$
HJ = 25,04%.

Da das jodwasserstoffsaure Hydrastin sehr schwer in heissem Wasser löslich ist, so versuchte ich dasselbe auch durch Fällung einer wässerigen salzsauren Lösung des Hydrastins mit Jodkaliumlösung zu gewinnen. Das Salz schied sich hier erst nach einiger Zeit aus, und zwar in krystallinischer Gestalt. Allein diese Krystalle konnten nicht in gut ausgebildeter Form erhalten werden, da sich dieselben beim Abfiltriren zu einer gummiartigrn Masse zusammenballten.

Schwefelsaures Hydrastin
$C_{21}H_{21}NO_6H_2SO_4$.

Das schwefelsaure Hydrastin habe ich in folgender Weise dargestellt. In einem Cylinder mischte ich vorsichtig absoluten Aether mit concentrirter Schwefelsäure, liess das Gemisch absetzen und filtrirte die oberste klare Schicht ab.

Von dem Filtrat setzte ich tropfenweise soviel zu einer Lösung von Hydrastin in absolutem Aether, als noch ein Niederschlag entstand.

Setzt man nämlich von dem mit Schwefelsäure angeschüttelten Aether zu viel zu, so findet man leicht bei der Analyse mehr Schwefelsäure, als einem Salz von vorstehender Formel entspricht.

Das schwefelsaure Hydrastin zieht mit grosser Begierde Wasser an und zerfliesst in Folge dessen allmählig zu einer gummiartigen Masse.

Dasselbe wurde nach der Fällung sogleich mit wasserfreiem Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse des schwefelsauren Hydrastins ergab folgende Werthe:

I. 0,2820 Substanz lieferten 0,1358 $BaSO_4$
$= 16,89\%\ SO_3 = 20,69\%\ H_2SO_4$.
II. 0,4822 gaben 0,2372 $BaSO_4$
$= 16,88\ SO_3 = 20,67\%\ H_2SO_4$.

Gefunden	I	II
H_2SO_4	20,69%	20,67%.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6H_2SO_4$.
$H_2SO_4 = 20,37\%$.

Ein amerikanisches Präparat von Parke, Davis & Comp., Detroit, welches ein ähnliches Aussehen zeigte, wie das vorher erwähnte salzsaure Hydrastin, hatte nachstehenden Gehalt an Schwefelsäure:

0,3865 lieferten 0,1630 $BaSo_4$
$= 14,25\%\ SO_3 = 17,45\%\ H_2SO_4$.
Gefunden: $17,45\%\ H_2SO_4$
Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6H_2SO_4$
$H_2SO_4 = 20,37\%$.

Hydrastin-Goldchlorid.

$C_{21}H_{21}NO_6HClAuCl_3$.

Das Golddoppelsalz des Hydrastins wird durch Fällen der salzsauren Lösung des Alkaloides mit Goldchlorid im Ueberschuss als ein flockiger, orangerother Niederschlag erhalten, welcher indessen nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Fr. Wilhelm[1]) fand den Schmelzpunkt des von ihm dargestellten Goldsalzes bei 76°. Meine Schmelzpunktbestimmungen sind hiervon abweichend; ich fand, dass das Doppelsalz bei 116° anfängt zusammenzusintern, und erst bei 132° schmilzt.

Durch längeres Trocknen bei 100° glaubte ich den Goldgehalt zu finden, welchen ein Salz von der Formel: $C_{21}H_{21}NO_6HCl.AuCl_3$ verlangt.

Jedoch die verschiedenen Goldbestimmungen, welche ich mit dem bei 100°, sowie im luftverdünnten Raum getrockneten Salze ausführte, fielen sämmtlich zu niedrig aus.

I. 0,1825 hinterliessen 0,0482 Gold $= 26,41\%$ Au.

---

1) Inaug.-Dissert. Erlangen 1880.

II. 0,2566 lieferten 0,0680 Gold
= 26,50% Au.

Gefunden	I	II
Au.	26,41%	26,50%.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6HCl.AuCl_3$.
Au = 27,22%.

Fr. Wilhelm fand:	I	II
Au	26,37%	26,64%.

Ueber die Beziehungen des Hydrastins zum Narcotin.

Durch die Beobachtungen, welche einerseits E. Schmidt und Fr. Wilhelm [1]), sowie andererseits Freund & Will [2]) bei der Oxydation des Hydrastins gemacht haben, treten sehr bemerkenswerthe Analogien dieses Alkaloides mit dem Narkotin zu Tage.

Wenn man fernerhin in Erwägung zieht, dass das Hydrastin und das Narkotin auch optisch sich gleich verhalten, indem beide Alkaloide in Chloroformlösung links-, in saurer wässeriger Lösung dagegen rechtsdrehend sind, so dürfte die nahe Verwandtschaft derselben wohl keinem Zweifel mehr unterliegen.

Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich nur durch den Rest CH_2O.

$C_{21}H_{21}NO_6$ = Hydrastin
$C_{22}H_{23}NO_7$ = Narkotin.

Das Narkotin enthält nach den Untersuchungen von Matthiessen [3]), sowie nach den direkten Methoxylbestimmungen von Zeisel [4]) drei Methoxylgruppen.

$C_{19}H_{14}(OCH_3)^3NO_4$.

E. Schmidt [5]) hat alsdann nachgewiesen, dass in dem Molekül des Hydrastins nur zwei Methoxylgruppen enthalten seien, und sprach in Folge dessen das Narkotin als ein methoxylirtes Hydrastin an.

---

1) Mittheilungen aus d. pharm. chem. Inst. Marburg 1888.
2) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft XX. S. 88.
3) Annalen d. Chemie. Suppl. 7. S. 59.
4) Monatshefte f. Chemie VI. S. 989.
5) Mittheilungen aus dem pharm. chem. Inst. Marburg.

Meine Methoxylbestimmungen stimmen mit den bereits von E. Schmidt gefundenen Werthen überein.

I. 0,2542 Hydrastin lieferten 0,3080 AgJ
= 15,97% Methoxyl.

II. 0,3990 gaben 0,4864 AgJ.
= 16,05% Methoxyl.

Gefunden:	I.	II.
Methoxyl	15,97%	16,05%.

Berechnet für Methoxyl
= 16,18%

Von den Spaltungsprodukten des Narkotins, der Opiansäure und dem Cotarnin, enthält die Opiansäure zwei Methoxylgruppen, das Cotarnin dagegen nur eine Methoxylgruppe.

Es stand nun noch die Frage offen, ob das unter den gleichen Bedingungen aus dem Hydrastin neben Opiansäure entstehende Hydrastinin noch eine Methoxylgruppe enthält oder nicht.

Zweimal habe ich daher ganz reines Hydrastinin nach den Angaben von Zeisel je eine Stunde lang mit Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrome zum Kochen erhitzt, ohne auch nur einen nennenswerthen Niederschlag in der vorgelegten Silbernitratlösung zu erhalten.

Hiernach enthält also das Hydrastinin, wie zu vermuthen war, keine Methoxylgruppe.

Man kann demnach, ebenso wie das Narkotin als methoxylirtes Hydrastin aufzufassen ist, das Cotarnin als methoxylirtes Hydrastinin ansehen.

Oxydation des Narkotins mit Chromsäure.

Wie schon erwähnt, zeigen Narkotin und Hydrastin bei der Oxydation mit Platinchlorid, Braunstein und Schwefelsäure, sowie verdünnter Salpetersäure grosse Aehnlichkeiten.

Ueber das Verhalten des Narkotins gegen Chromsäure, sowie gegen Kaliumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung liegen bisher nur spärliche Angaben in der Literatur vor, so dass sich hiernach nicht entscheiden lässt, ob auch in dem Verhalten gegen diese Oxydationsmittel Analogien zwischen Hydrastin und Narkotin obwalten.

Um diese Lücke auszufüllen, studirte ich sowohl das Verhalten des Narkotins gegen Chromsäure, als auch gegen Kaliumpermanganat in alkalischer, sowie in saurer Lösung, und zwar unter denselben Bedingungen, welche von E. Schmidt und Fr. Wilhelm für das Hydrastin eingehalten wurden.

Zu 5 Gramm Narkotin, welche in 100 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und auf ein Liter verdünnt waren, wurde eine Lösung von 5 Gramm Chromsäure in 1 Liter Wasser auf einmal hinzugefügt. Nach 24 stündigem Stehen, während welcher Zeit ich die Mischung einmal im Wasserbade erwärmte, wurde das Gemisch filtrirt, und alsdann das Filtrat zu einem dünnen Syrup eingedampft.

Diesen Rückstand extrahirte ich durch öfteres Ausschütteln mit Aether. Nach der Entfernung des letzteren durch Destillation wurde die zurückbleibende, bräunlich gefärbte Masse in der Wärme in Wasser gelöst und krystallisiren gelassen.

Nachdem die erzielten Krystalle mittelst Thierkohle in farblose Nadeln verwandelt waren, unterwarf ich dieselben einer Prüfung.

Der Schmelzpunkt derselben lag bei 145°, auch durch die Form, die Reaktionen und die Löslichkeitsverhältnisse konnten dieselben mit Opiansäure identificirt werden.

Die Masse, welche beim Ausschütteln mit Aether zurückgeblieben war, wurde mit heissem Wasser aufgenommen und mit Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss versetzt.

Den hierdurch entstandenen Niederschlag suchte ich aus Wasser umzukrystallisiren, und erhielt in der That Krystalle, welche aus Cotarninplatinchlorid bestanden.

Die Analysen ergaben folgenden Platingehalt:

I. 0,3271 des bis zum constanten Gewicht getrockneten Doppelsalzes hinterliessen 0,0750 metallisches Platin = 22,87% Pt.

II. 0,2490 der Verbindung lieferten 0,0568 Platin = 22,81% Pt.

Gefunden	I	II
Pt.	22,87%	22,81%.

Berechnet für:

$$(C_{12}H_{13}NO_3HCl)_2PtCl_4$$
$$Pt = 22{,}98\%.$$

Da ausser Opiansäure und Cotarnin keine anderen Verbindungen aus dem Produkt der Einwirkung von Chromsäure auf Narkotin isolirt werden konnten, so kann wohl angenommen werden, dass die Spaltung des Narkotins durch Chromsäure im Sinne folgender Gleichung stattfindet:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{13}NO_3.$$
Narkotin Opiansäure Cotarnin

Es stellt sich somit das Hydrastin auch in dem Verhalten gegen Chromsäure dem Narkotin zur Seite, indem erstere Base, wie E. Schmidt und Fr. Wilhelm, zeigten im Sinne folgender Gleichung gespalten wird.

$$C_{21}H_{21}NO_6 + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{11}NO_2$$
Hydrastin = Opiansäure Hydrastinin.

Oxydation des Narkotins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Zu diesem Oxydationsversuche wurden 20,0 Gramm Narkotin in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung auf dem Dampfbade erwärmt, und in dieselbe dann 6 Gramm festes, kohlensäurefreies Aetzkali, in etwa 250 ccm Wasser gelöst, eingetragen.

Der hierdurch entstandene Niederschlag von Narkotin wurde im Mörser zerrieben, um eine möglichst feine Vertheilung desselben zu erzielen, und dann wieder mit der alkalischen Flüssigkeit vereinigt.

In einem geräumigen Kolben wurde das in der angegebenen Weise fein vertheilte Alkaloid mit einer wässerigen Lösung von 60 Gramm Kaliumpermanganat nach und nach versetzt, bis die rothe Farbe der Chamäleonlösung beständig blieb.

Rothes Lakmuspapier, welches bei dieser Operation über die Kolbenöffnung gelegt wurde, bläute sich nur äusserst schwach.

Nach dem Erkalten filtrirte ich das gebildete Manganhyperoxydhydrat ab und kochte es mit Wasser aus.

Das Filtrat wurde zunächst auf Oxalsäure, Salpetersäure und Ammoniak geprüft, jedoch war weder die eine, noch die andere Säure, noch Ammoniak nachzuweisen, dagegen war eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlensäure gebildet worden.

Die vereinigten Filtrate säuerte ich hierauf mit Schwefelsäure schwach an und dampfte sie im Wasserbade zur Trockene ein.

Der Rückstand wurde mit concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit Wasser zu gleichen Theilen verdünnt war, stark angesäuert, und dann mit Aether solange extrahirt, bis nichts mehr in Lösung ging.

Nach dem Destilliren des Aethers aus den vereinigten Aetherauszügen blieb ein hellbräunliches Liquidum zurück, welches, in heissem Wasser gelöst, erkalten gelassen wurde.

Nachdem diese Masse noch einige Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, schossen reichliche Mengen von Krystallen an, welche behufs weiterer Reinigung theils durch Thierkohle entfärbt, theils durch essigsaures Bleioxyd in ein in Wasser unlösliches Bleisalz übergeführt wurden.

Das Blei wurde aus dem im Wasser suspendirten unlöslichen Salz durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs und der Essigsäure eingedampft.

Der Rückstand wurde sodann in wenig Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Nach einiger Zeit waren farblose, büschelig gruppirte Krystalle angeschossen, deren Schmelzpunkt ich bei 164—165° fand. Der Wassergehalt derselben betrug 15%.

Nach dem Trocknen dieses Körpers bei 100° bis zum constanten Gewicht lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

I. 0,2332 = 0,4559 CO_2
= 53,08% C und
0,0974 H_2O = 4,64% H.

Gefunden:

C = 53,08%.
H = 4,64%.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$

$C = 53{,}69\%$.

$H = 4{,}42\%$.

Demnach bestanden diese Krystalle aus Hemipinsäure, und zwar krystallisirt mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser.

Während der Ausführung dieser Arbeit machte G. Goldschmidt [1]) eine Mittheilung, in welcher er nachwies, dass neben der Hemipinsäure noch eine Isohemipinsäure existire, welche genannter Forscher aus Papaverin dargestellt hatte.

Die letztere soll eine Dimethoxylorthophtalsäure sein und unterscheidet sich daher von der Hemipinsäure nur durch die Stellung der Methoxyle.

Es schien nun von Interesse zu sein, noch weiter, als dies bisher durch E. Schmidt, Schillbach und Fr. Wilhelm geschehen war, zu constatiren, dass die aus Hydrastin erhaltene Säure mit der Hemipinsäure und nicht mit der Isohemipinsäure identisch sei.

Um dies festzustellen, habe ich die folgenden, von G. Goldschmidt angegebenen Reaktionen, sowohl mit der Hemipinsäure aus Narkotin, als auch mit der aus Hydrastin und aus Berberin ausgeführt.

Nach diesen Reaktionen ist also anzunehmen, dass die Hemispinsäuren aus Narkotin, sowie aus Hydrastin und aus Berberin vollkommen identisch sind.

Das wesentlichste Unterscheidungsmerkmal dieser Säuren von derjenigen aus Papaverin liegt wohl in dem Schmelzpunkt der Aethylimids.

Das letztere bereitete ich durch Lösen der Hemipinsäure in Aethylamin und Destillation über freiem Feuer.

Von der Reinheit dieser Verbindung überzeugte ich mich vorher durch eine Elementaranalyse: 0,2436 der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Spirale

$= 0{,}5456\ CO_2 = 61{,}08\%\ C$

und $0{,}1204\ H_2O = 5{,}49\%\ H$.

---

1) Sitzungsber. d. kaiserl. Acad. d. Wissenschaften. Wien. Bd. XCVII. Abth. II. 1888.

Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$.

aus

	Narkotin	Hydrastin	Berberin	Papaverin nach (G. Goldschmidt)
Krystalle aus dem Bleisalz erhalten mit 2. Molekülen H_2O.				
Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen in offener Capillare	160—161°	160—161°	160—161°	174—175°
Höchster Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen	182°	182°	182°	194°
Schmelzpunkt des Anhydrids	166°	166°	166°	175°
Einprocentige Lösung giebt mit $FeCl_3$.	Orangegelben Niederschlag			zinnobeorangegelben Niederschlag
Einprocentige Lösung giebt mit $AgNO_3$ bei geringem Zusatz	Keinen Niederschlag.			Schon in Kälte krystallinischen Niederschlag, beim Kochen löslich, in der Kälte wieder ausfallend.
Bei grösserem Zusatz	Beim Kochen krystall. Niederschl. (Blättchen) schwer löslich.	Wie nebenstehend.		
Bei grossem Ueberschusse . .	Schon in der Kälte krystall. Niederschlag.			Krystall. Niederschlag (rhombische Blättchen) schwer löslich.
Schmelzpunkt des Aethylimids	96°	96°	96°	230°

Berechnet für $C_{21}H_{13}NO_4$

$C = 61{,}28\%$

$H = 5{,}53\%$.

Der von der Oxydation des Narkotins mit Kaliumpermanganat herrührende Rückstaud, welcher nach dem Ausschütteln mit Aether verblieb, wurde in Wasser gelöst und mit Kalilauge übersättigt, um daraus eventuell einen stickstoffhaltigen Körper abzuscheiden.

Da jedoch dieser Versuch erfolglos blieb, so sättigte ich die Flüssigkeit mit Kohlensäure und schüttelte dieselbe mit Aether aus.

Da auch hierbei fast nichts in den Aether in Lösung ging, so säuerte ich die Flüssigkeit wieder mit Schwefelsäure an und versetzte sie zur Abscheidung von ev. gebildeten basischen Produkten mit wolframsaurem Natron.

Den hierdurch entstandenen Niederschlag mischte ich mit kohlensaurem Kalk, dampfte ihn ein und extrahirte den Rückstand zunächst mit Aether und dann mit Alkohol. Aber auch hierbei konnte kein stickstoffhaltiger Körper in nennenswerther Menge isolirt werden.

Der Oxydationsversuch wurde daher wiederholt, und zwar wurde an Stelle des Kaliumpermanganats Baryumpermanganat angewendet.

Hierbei gelang es mir, aus der Oxydationsflüssigkeit, aus welcher zunächst das Baryum mittelst Schwefelsäure ausgefällt wurde, und nach Entfernung der Hemipinsäure, durch Platinchlorid direkt eine Fällung zu erhalten.

Der Niederschlag lieferte nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser warzenförmige Krystalle, deren Platingehalt mit dem des Cotarninplatinchlorids übereinstimmte.

I. 0,3210 des bei 100° getrockneten Doppelsalzes lieferten 0,0740 metallisches Platin $= 23{,}05\%$.

II. 0,2455 lieferten 0,0560 Platin

$= 22{,}81\%$.

Gefunden	I	II
Pt. =	23,05%	22,81%.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}NO_3HCl)_2PtCl_4$

$Pt = 22{,}98\%$.

Die Menge des bei der Oxydation des Narkotins durch Kaliumpermanganat gebildeten Cotarnins steht jedoch in keinem Verhältniss zu der zur Oxydation angewendeten Menge des Narkotins.

Beilstein[1]) giebt an, dass nach Wanklyn, Gamgee (J 1868, 298) bei der Oxydation des Narkotins mittelst Kaliumpermanganat der gesammte Stickstoff des Narkotins in Form von Ammoniak entweiche.

Zur Prüfung dieser Angabe habe ich bei mehreren Versuchen, den Kolben, in welchem die Oxydation vorgenommen wurde, mit einem Kugelapparat, welcher Salzsäure enthielt, verbunden und die Permanganatlösung durch einen Scheidetrichter zufliessen lassen.

Hierbei gelang es mir jedoch nicht, auch nur eine Spur Ammoniak nachzuweisen, obschon wie oben erwähnt, rothes Lakmuspapier ganz schwach gebläut wurde.

Ueberhaupt wurde bei diesen Versuchen verschiedentlich auf Ammoniak gefahndet, aber stets ohne Erfolg.

Da in dem abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat möglicherweise noch ein Spaltungsprodukt des Narkotins, bezüglich des Cotarnins enthalten sein konnte, so extrahirte ich dasselbe mit Alkohol und darauf mit Aether.

Es konnte jedoch hieraus nur noch eine bedeutende Menge unveränderten Narkotins erhalten werden.

Das von einem anderen Oxydationsversuche herrührende Magansuperoxydhydrat habe ich zur weiteren Prüfung auf anderweitige Spaltungsprodukte im Mörser mit Wasser angerieben und in diese Masse schweflige Säure bis zur Entfärbung eingeleitet. Der ungelöst bleibende Theil wurde abfiltrirt, ausgewaschen und näher untersucht.

Derselbe erwies sich nach Aussehen, Reaktionen und Schmelzpunkt jedoch nur als reines Narkotin.

Somit bin ich zu dem Resultat gekommen, dass die Oxydation des Narkotins mit Kalium- resp. Braryumpermanganat in alkalischer Lösung nur theilweise nach folgender Gleichung vor sich geht.

$$C_{22}H_{23}NO_7 + 2O = C_{10}H_{10}O_6 + C_{12}H_{13}NO_3$$

Narcotin = Hemipinsäure Cotarnin.

1) Beilstein, Organ. Chemie.

Einen Ueberschuss von Chamäleonlösung glaube ich stets angewendet zu haben, da die rothe Farbe derselben nach 12 Stunden langem Erwärmen der Mischung auf dem Dampfbade noch sichtbar war.

Um so mehr war ich überrascht, noch beträchtliche Mengen von unverändertem Narkotin in dem Reaktionsprodukte vorzufinden.

Oxydation des Narkotins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Dieser Oxydationsversuch des Narkotins wurde in derselben Weise, wie dies von E. Schmidt und Fr. Wilhelm mit dem Hydrastin geschehen ist, ausgeführt.

Zu 5 Gramm Narkotin, welche in etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst waren, fügte ich eine Lösung von Kaliumpermanganat solange hinzu, bis die rothe Farbe deutlich vorwaltete.

Bei jedesmaligem Zusatz der Chamäleonlösung, sowie beim Umschütteln der Mischung machte sich ein starkes Aufschäumen bemerklich, und konnte ich hierbei das Entweichen reichlicher Mengen von Kohlensäure nachweisen.

Nachdem die Flüssigkeit etwa eine Stunde roth geblieben war, neutralisirte ich dieselbe annähernd mit Kalilauge, filtrirte das Mangansuperoxydhydrat ab und wusch letzteres mit heissem Wasser aus.

Das Filtrat, in welchem Oxalsäure, Salpetersäure und Ammoniak nicht nachgewiesen werden konnten, wurde im Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert.

Die resultirende Salzmasse, nachdem sie zerrieben war, wurde mit Aether bis zur Erschöpfung derselben ausgeschüttelt.

Nach Entfernung des Aethers aus diesen vereinten Auszügen blieb ein hellbräunlich gefärbtes Liquidum zurück, welches, filtrirt und bis zum Auftreten einer Krystallhaut eingedampft, über Schwefelsäure gestellt wurde.

Die daraus gewonnenen Krystalle behandelte ich mit Thierkohle und erhielt auf diese Weise wohlausgebildete, weisse Prismen, welche bei 100° getrocknet, um 145° schmol-

zen, stickstofffrei waren, und die für die Opiansäure charakteristischen Reaktionen gaben.

Die nach dem Ausschütteln mit Aether zurückbleibende Masse habe ich nach der Neutralisation mit Kalilauge zur Trockne verdampft und den Rückstand sowohl mit Aether, als auch mit Chloroform extrahirt.

Bei beiden Lösungsmitteln war indessen nichts in Lösung gegangen, auch gab die wässerige Lösung der Salzmasse mit Alkaloidreagentien keine nennenswerthe Fällung.

Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass bei diesem Versuche auch wohl Cotarnin gebildet wird, welches jedoch unter dem Einflusse des Permanganats und der Säure eine tiefergreifende Zersetzung erleidet, deren Produkte bisher noch nicht isolirt werden konnten.

Hierauf ist vielleicht auch die ziemlich bedeutende Kohlensäureentwickelung während der Oxydation zurückzuführen.

Fr. Wilhelm hat bei der Oxydation des Hydrastins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung als Spaltungsprodukte Opiansäure und Hydrastinin nachgewiesen. Derselbe giebt hierbei an, dass die Ausbeute des Hydrastinins weit hinter der gehegten Erwartung zurückgeblieben sei.

Hätte bei diesem Versuche Cotarnin nachgewiesen werden können, so wäre damit eine weitere Analogie des Hydrastins mit Narkotin aufzustellen gewesen, in diesem Falle trifft dies aber nur in Bezug auf die Opiansäure ein.

Verhalten des Hydrastins gegen Wasser unter Druck.

Das Narkotin zerfällt nach Hesse[1]) beim Kochen mit Wasser im offenen Gefässe, sowie beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre über 100° in Opiansäure und Hydrocotarnin nach nebenstehender Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_3.$$

Um festzustellen, ob das Hydrastin in dieser Beziehung ein gleiches Verhalten zeigt, habe ich dasselbe sowohl mit

1) Handwörterbuch d. Chemie IV. S. 679.

Wasser längere Zeit gekocht, als auch im zugeschmolzenen Rohr theils auf 100—150°, theils auf 200° erhitzt.

Bei allen diesen Versuchen blieb das Hydrastin jedoch unzersetzt; es konnte die ganze Menge des zum jedesmaligen Versuche verwendeten Hydrastins wieder gewonnen werden.

Verhalten des Hydrastins gegen verdünnte Schwefelsäure.

Das negative Resultat des vorigen Versuches veranlasste mich, das Hydrastin längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler zu kochen, denn das Narkotin, in derselben Weise behandelt, spaltet sich nach Hesse[1]) auch hier in Opiansäure und Hydrocotarnin:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_3.$$

Ich verwendete 2 Gramm Hydrastin und kochte dieselben mit 50 ccm 5% Schwefelsäure am Rückflusskühler.

Die Lösung blieb äusserlich unverändert, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak filtrirte ich den Niederschlag ab, wusch ihn aus, um ihn nach dem Trocknen aus Essigäther umzukrystallisiren.

Das Filtrat wurde eingeengt, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren, verblieb indessen kein Rückstand.

Die aus dem Essigäther gewonnenen Krystalle erwiesen sich als reines Hydrastin, denn ihr Schmelzpunkt lag bei 132°, und auch sonst zeigten sie die Reaktionen dieses Alkaloides.

Somit zeigt das Hydrastin in seinem Verhalten gegen Wasser, als auch gegen verdünnte Schwefelsäure keine Uebereinstimmung mit dem Narkotin.

Destillation des Narkotins im Wasserstoffstrome.

Ueber das Verhalten des Narkotins bei der Destillation im Wasserstoffstrome finden sich bis jetzt in der Literatur keine Angaben.

Es schien daher von Interesse zu sein, festzustellen,

---

1) Handwörterbuch d. Chemie IV. S. 679.

wie sich das Narkotin, sowie auch das Hydrastin hierbei verhalten.

Wie im Voraus bemerkt werden mag, ist durch diese Versuche eine weitere Analogie zwischen diesen beiden Alkaloiden dargethan worden.

Das Hydrastin stellt sich auch in dieser Beziehung vollkommen dem Narkotin zur Seite, da beide Körper bei der Destillation im Wasserstoffstrome dieselben Spaltungsprodukte liefern.

Die bezüglichen Versuche gelangten in folgender Weise zur Ausführung.

In eine Retorte, deren Hals mit einer Salzsäure enthaltenden Vorlage durch ein U-förmiges Rohr verbunden war, wurden etwa 12—15 Gramm Narkotin gegeben.

Durch den Retortentubus war eine Glasröhre bis auf den Boden der Retorte angebracht, welche mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat in Verbindung stand.

Nachdem etwa eine Viertelstunde Wasserstoff durch die Retorte geleitet war, wurde das Narkotin auf freiem Feuer im beständigen Wasserstoffstrome erhitzt.

Sobald das Alkaloid völlig geschmolzen war, trat eine stürmische Reaktion ein, wobei sich in dem Retortenhalse eine krystallinische, zum Theil auch harzartige Masse ansetzte, welche bei längerem Erhitzen bis in das U-förmige Rohr eindrang.

In der Vorlage bildeten sich über der Salzsäure dichte Nebel, während in der Retorte eine verkohlte Masse zurückblieb.

Die verdünnte Salzsäure aus der Vorlage wurde nun zunächst eingedampft, wobei eine krystallinische Masse resultirte, welche bei längerem Stehen an der Luft wieder zerfloss. Ein Tropfen hiervon, auf einem Uhrglas mit Kalilauge versetzt, liess einen intensiven Geruch nach Trimethylamin wahrnehmen.

Es wurde daher die Masse mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Die daraus entstandenen Krystalle zeigten das charakteristische Aussehen von Trimethylaminplatinchlorid.

Die Platinbestimmungen desselben lieferten folgende Resultate.

I. 0,2060 des bei 100° getrockneten Doppelsalzes gaben
0,0755 Platin = 36,65% Pt.

II. 0,1830 gaben 0,0675 Platin
= 36,88% Pt.

Gefunden:	I	II
Pt:	36,65	36,88%

Berechnet für $[N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$
Pt = 36,87%

Der krystallinische Ansatz, welcher im Retortenhalse entstanden war, wurde mit einer grösseren Menge Wasser ausgekocht, wobei der grösste Theil des Harzes durch Filtration getrennt werden konnte.

Aus der noch braun gefärbten Flüssigkeit resultirten beim Eindampfen Krystalle von grösserer Reinheit, welche jedoch erst durch Behandeln mit Thierkohle völlig rein erhalten wurden.

Dieselben waren stickstofffrei, und ihr Schmelzpunkt lag bei 102°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1862 lieferten 0,4215 CO_2 = 61,80% und
0,0860 H_2O = 5,13% H.

II. 0,2005 lieferten 0,4552 CO_2
= 61,91% C und 0,0950 H_2O = 5,26% H.

Gefunden	I	II
C	61,80%	61,91%.
H	5,13%	5,26%.

Berechnet für Meconin
$C_{10}H_{10}O_4$
C = 61,85% H = 5,15%.

Das Narkotin liefert demnach bei der Destillation im Wasserstoffstrome als greifbare Produkte Mekonin und Trimethylamin.

Bemerkt werden muss jedoch noch, dass bei der Destillation ein chinolinartiger Geruch auftrat. Es gelang mir indessen nicht, weder in der Salzsäure, noch in dem U-förmigen Rohre Chinolin nachzuweisen.

Destillation des Hydrastins im Wasserstoffstrome.

Die Destillation des Hydrastins im Wasserstoffstrome wurde in derselben Weise vorgenommen, wie sie oben beim Narkotin beschrieben worden ist.

Hierbei setzte sich im Retortenhalse nur eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers an und ebenso nur ein minimales Quantum harzartiger Masse.

In der Vorlage bildeten sich indessen über der Salzsäure weisse Nebel in der gleichen Menge, wie es beim Narkotin der Fall war.

Da die Ausbeute des krystallinischen Ansatzes in der Retorte eine geringe war, so wurde das Hydrastin bei einem erneuten Versuche im Glycerinbade erhitzt.

Hierbei verlief die von starker Verkohlung begleitete Reaktion nicht so rasch, so dass es gelang, jenen krystallinischen Körper in etwas grösserer Menge zu erhalten.

Die vorgelegte Salzsäure entwickelte nach dem Eindampfen beim Zusatz von Kalilauge den charakteristischen Trimethylamingeruch. Das daraus dargestellte Platinsalz lieferte nach dem Umkrystallisiren und Trocknen den Procentgehalt an Platin, welchen das Trimethylaminplatinchlorid verlangt.

I. 0,2022 lieferten 0,0746 Platin
$= 36{,}88\%$ Pt.

II. 0,2655 lieferten 0,0975 Platin
$= 36{,}72\%$ Pt.

Gefunden	I	II
Pt.	36,88%	36,72%.

Berechnet für $[N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$.
$Pt = 36{,}87\%$.

Das andere, bei dieser Operation erhaltene Spaltungsprodukt, das Mekonin, wurde durch Behandlung mit Thierkohle in chemisch reinem Zustande erhalten; der Schmelzpunkt desselben lag ebenfalls bei 102°.

Das Aussehen, die Löslichkeitsverhältnisse und die Eigenschaften der Krystalle liessen es unzweifelhaft, dass auch hier Mekonin vorlag, es wurde daher wegen der geringen Ausbeute von einer Analyse Abstand genommen.

Chinolin konnte hier nicht direkt nachgewiesen werden.

Aethyl-Hydrastin.

Aus dem Hydrastinäthyljodid ist durch Behandeln desselben mit feuchtem Silberoxyd von Fr. Wilhelm eine Ammoniumbase dargestellt und beschrieben worden.

Lässt man auf das Hydrastinäthyljodid in concentrirter, heisser Lösung Kalilauge einwirken, so erhält man einen Körper, welcher anzusprechen ist als Hydrastin, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist.

Es ist anzunehmen, dass die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft.

$C_{21}H_{21}NO_6.C_2H_5J + KOH = C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6 + KJ + H_2O$.

Zur Darstellung dieses Körpers löste ich 5 Gramm Hydrastinäthyljodid in heissem Wasser und versetzte diese Lösung mit 9,25 ccm Normalkalilauge.

Hierbei schied sich eine dicke ölartige Masse ab, welche nach dem Erkalten fest wurde.

Nachdem dieselbe abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen war, löste ich dieselbe in möglichst wenig Alkohol.

Aus der letzteren Lösung, welche stark fluorescirte, schieden sich bald Krystalle von citronengelber, etwas grünlich schillernder Farbe aus.

Die Menge derselben betrug 2,77 Gramm. Der Schmelzpunkt dieser neuen Verbindung liegt bei 127°.

Krystallwasser enthielt dieselbe nicht.

Nach dem Trocknen bei 100° lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Spirale:

I. 0,2085 = 0,5120 CO_2
= 66,97% C
und 0,1190 H_2O = 6,34% H.

II. 0,1914 = 0,4715 CO_2
= 67,15% C
und 0,1060 H_2O = 6,15% H.

III. 0,1820 nach der Methode von Kjeldahl neutralisirten 4,5 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure = 3,46% N.

IV. 0,2945 verbrauchten 6,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure = 3,34% N.

Gefunden:	I	II	III	IV
C	66,97%	67,15%	—	—
H	6,34%	6,15%	—	—
N	—	—	3,46%	3,34%.

Berechnet für $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$.

C = 67,05%
H = 6,08%
N = 3,406%.

Das Aethyl-Hydrastin ist in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, ebenso auch in Alkohol, sowie in Aether und Chloroform; in Wasser ist es dagegen unlöslich.

Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid und mit Prikrinsäure giebt es flockige Niederschläge, welche nicht krystallinisch zu erhalten sind.

Das Platinsalz, welches, bei 100° getrocknet, nichts an Gewicht verlor, zeigte folgenden Platingehalt:

I. 0,2614 hinterliessen 0,0436 Platin
= 16,67% Pt.

II. 0,2458 gaben 0,0402 Platin
= 16,35% Pt.

Gefunden:	I	II
Pt =	16,67%	16,35%.

Berechnet für:

$[C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6HCl]_2PtCl_4$
Pt = 16,18%.

Das Goldsalz, welches, bei 100° getrocknet, nicht an Gewicht abnahm, lieferte nachstehenden Procentgehalt an Gold.

I. 0,2683 gaben 0,0702 Gold
= 26,16% Au.

II. 0,1872 gaben 0,0492 Gold
= 26,22% Au.

Gefunden:	I	II
Au =	26,16%	26,22%.

Berechnet für:

$C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6HCl.AuCl_3$.
Au = 26,20%.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Acetylchlorid auf Hydrastin.

Um festzustellen, ob in dem Hydrastin Hydroxylgruppen enthalten sind, deren Wasserstoffatome durch Säureradikale

ersetzt werden können, wie dies bei mehreren anderen Opiumalkaloiden der Fall ist, kochte ich 5 Gramm Hydrastin, welche bei 100° getrocknet waren, eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss am Rückflusskühler.

Bei dieser Operation löste sich das Hydrastin zu einer hellgelben Flüssigkeit auf.

Nach dem völligen Verjagen des überschüssigen Essigsäureanhydrids blieb eine firnissartige Masse zurück, welche in verdünntem Alkohol leicht gelöst werden konnte.

Aus dieser Lösung, sowie aus anderen Lösungsmitteln, konnten jedoch keine Krystalle erhalten werden.

Das Reaktionsprodukt schien nur aus essigsaurem Hydrastin zu bestehen, denn nach dem Uebersättigen der Lösung desselben mit Ammoniak wurde reines Hydrastin abgeschieden, wie sowohl aus der Krystallform, als aus dem Schmelzpunkt und dem sonstigen Verhalten hervorging.

Da Essigsäureanhydrid somit anscheinend nicht auf das Hydrastin einwirkt, so wiederholte ich denselben Versuch mit Acetylchlorid, wobei nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorids zunächst ebenfalls eine firnissartige Masse resultirte.

Die letztere wurde durch Erwärmen in verdünntem Alkohol gelöst.

Nach dem Erkalten erfüllte sich die ganze Flüssigkeit, welche prachtvoll grün fluorescirte, mit gelblich gefärbten Krystallen.

Dieselben wurden abgesogen, wiederholt umkrystallisirt und in einer Grösse von etwa 1 cm langen Nadeln erhalten.

Der Schmelzpunkt dieser neuen Verbindung liegt bei 190°.

Die Krystalle enthielten kein Wasser, erwiesen sich chlorfrei und gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Spirale folgende Procentzahlen:

I. 0,1950 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4651 CO_2

$= 65{,}04\%$ C. und

0,0950 $H_2O = 5{,}47\%$ H.

II. 0,2270 Substanz gaben

$0{,}5428\ CO_2 = 65{,}26\%\ C.$

und $0{,}1070\ H_2O = 5{,}23\%\ H.$

III. 0,1740 gaben $0{,}4150\ CO_2$ und $0{,}0860\ H_2O$

$= 65{,}04\%\ C$ und $5{,}40\%\ H.$

IV. 0,2405 der Substanz nach Kjeldahl sättigten 5,5 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure

$= 3{,}201\%\ N.$

V. 0,1710 neutralisirten 4,1 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure

$= 3{,}35\%\ N.$

Gefunden:

	I	II	III	IV.	V
C	65,04%	65,26%	65,04%	—	—
H	5,47%	5,23%	5,49%	—	—
N	—	—	—	3,201%	3,35%

Berechnet für $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$.

$C = 64{,}04\%.\ H = 5{,}41\%\ N = 3{,}29\%.$

Diese gefundenen Werthe stimmen zwar überein mit der Formel eines Körpers, welcher anzusehen ist als Hydrastin, in dem ein Atom Wasserstoff durch die Acetylgruppe ersetzt ist.

Allein gegen die Annahme sprechen verschiedene Gründe.

Erstens ist diese Verbindung in verdünnten Mineralsäuren unlöslich und giebt weder mit Platinchlorid noch Goldchlorid eine Fällung.

Ferner wird beim Verseifen der Substanz mit alkoholischer Kalilauge zuviel Kalilauge verbraucht.

I. 0,2820 der Substanz verbrauchten 8,2 ccm $^1/_{10}$ N.KOH.

$= 12{,}47\%\ C_2H_3O = 17{,}41\%\ C_2H_4O_2.$

II. 0,3062 verbrauchten 8,9 ccm $^1/_{10}$ N.KOH.

$= 12{,}73\ C_2H_3O = 17{,}76\%\ C_2H_4O_2.$

Gefunden:	I	II
C_2H_3O	12,47%	12,72%.

Berechnet für C_2H_3O.

$= 10{,}11\%.$

Bei der Destillation des Körpers mit verdünnter Schwefelsäure konnte keine Essigsäure nachgewiesen werden.

Schliesslich spricht noch gegen die Annahme, dass dieser Körper ein Monoacetylhydrastin sei, der Umstand, dass Essigsäureanhydrid, sowie Benzoylchlorid auf Hydrastin nicht einwirken.

Mit Benzoylchlorid habe ich nämlich das Hydrastin, sowohl mehrere Stunden im Kölbchen mit Steigrohr gekocht, als auch im zugeschmolzenen Rohre auf 120—130° erhitzt.

Im ersteren Falle erhielt ich nach dem Verjagen des Benzoylchlorids eine rothbraune harzartige Masse, im letzteren einen gelblichen Rückstand.

Diese beiden Versuche aber waren nicht von dem gewünschten Erfolge, denn beide Rückstände bestanden aus einem Gemenge von salzsaurem Hydrastin bezw. Hydrastinacetat, aus welchen das Hydrastin durch Ammoniak wieder abgeschieden werden konnte.

Das Produkt, welches durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrastin entsteht, ist demnach anscheinend ein Condensationsprodukt, welches durch Einwirkung gleicher Moleküle Acetylchlorid und Hydrastin unter Austritt eines Moleküls Salzsäure entstanden ist.

Eine derartige Condensation würde an das Verhalten erinnern, welches Benzaldehyd und auch andere aldehydartige Körper gegen Acetylchlorid zeigen.

Allerdings gab die essigsaure Lösung des Hydrastins, mit Phenylhydrazin versetzt, nicht die, die Aldehyde in so hohem Maasse charakterisirende Reaktion.

Dies kann indessen auch möglicherweise durch eine andere Gruppe verhindert werden, so dass dieser Umstand allein nicht gegen eine solche Annahme spricht.

Verhalten des Narkotins gegen Acetylchlorid.

Das Narkotin stimmt in dem Verhalten gegen Acetylchlorid nicht mit dem Hydrastin überein.

Bei Behandlung desselben mit Acetylchlorid, sowohl unter Druck, als auch beim Kochen am Rückflusskühler, erhielt ich stets nur salzsaures Narkotin neben etwas Narkotin-Acetat, aber kein acetylirtes resp. condensirtes Produkt.

Verhalten des Hydrastins gegen Jod.

2 Gramm Hydrastin wurden in etwa 20 Gramm 90% Alkohol gelöst, die Lösung mit 5 Gramm gepulverten Jods versetzt und dann 8 Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten waren in der Lösung schöne rothbraune Krystallnadeln angeschossen.

Um eine grössere Menge dieses krystallinischen Körpers zu erhalten, habe ich 15 Gramm Hydrastin mit der 20fachen Menge Alkohols und 30 Gramm Jod 10 Stunden am Rückflusskühler stark gekocht.

Es bildeten sich hierbei nach dem Erkalten Krystalle von derselben Form und Farbe, wie bei dem ersteren Versuche.

Dieselben wurden aus Alkohol zweimal umkrystallisirt und dann mit heissem Wasser übergossen, worin sie sich theilweise lösten.

In diese Lösung leitete ich unter öfterem Erwärmen bis zur völligen Zersetzung des anscheinend vorliegenden Superjodids Schwefelwasserstoff ein und setzte auch etwas schweflige Säure zu.

Alsdann wurde der abgeschiedene Schwefel abfiltrirt und die gelblich gefärbte Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht.

Dieselbe scheidet bei langsamem Erkalten derbe Krystalle ab, deren Zusammensetzung folgender Formel entspricht:

$$C_{11} H_{10} NO_2 J.$$

I. 0,2445 der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Spirale 0,3736 CO_2
$= 41{,}67\%$ C und
0,0705 $H_2O = 3{,}20\%$ H.

II. 0,1855 lieferten 0,2802 CO_2
$= 42{,}19\%$ C. und
0,0555 $H_2O = 3{,}32\%$ H.

III. 0,1685 Substanz lieferten
0,1255 AgJ $= 40{,}20\%$ J.

IV. 0,4930 gaben 0,3642 AgJ.
$= 39{,}90\%$ J.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	41,67%	42,19%	—	—
H	3,20%	3,32%	—	—
J	=	—	40,20%	39,90%

Berechnet für $C_{11}H_{10}NO_2J$.

C = 41,90%
H = 3,17%
J = 40,31%.

Die von dem Superjodide abfiltrirte jodhaltige Flüssigkeit wurde freiwillig verdunsten gelassen und der Rückstand mit Wasser ausgekocht.

Nach dem Filtriren leitete ich auch in diese Flüssigkeit bis zur Entfärbung Schwefelwasserstoff ein, und erhielt aus derselben Krystalle von dem Aussehen der Opiansäure, deren Schmelzpunkt bei 145° lag.

Nachdem die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten waren, unterwarf ich dieselben der Analyse.

I. 0,2155 bei 100° getrocknet, gaben
0,4362 CO_2 = 56,97% C. und
0,0920 H_2O = 4,74% H.

II. 0,1660 gaben 0,3472 CO_2
= 57,04% C. und 0,0700 H_2O
= 4,81% H.

Gefunden:	I.	II.
C	56,97%	57,04%
H	4,74%	4,81%

Berechnet für Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$.

C = 57,18%
H 4,76%

Um zu sehen, ob in dem nach dem Auskochen mit Wasser verbleibenden Rückstande ev. noch ein anderer Körper enthalten sei, behandelte ich denselben mit Natronlauge.

Hierbei erhielt ich einen sehr geringen Rückstand, welcher sich jedoch bei näherer Untersuchung als unzersetztes Hydrastin erwies.

Aus der Lösung des Jodids in verdünntem Alkohol konnte durch Zusatz von Jodlösung nach längerem Stehen das ursprünglich gebildete Superjodid wieder erhalten werden.

Das darin vorhandene Jod habe ich volumetrisch bestimmt, und zwar durch Zusatz von überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung und Rücktitration der letzteren mittelst Normal-Jodlösung.

I. 0,3426 verbrauchten 12 ccm.
N-Thiosulfatlösung = 44,45 % J.
II. 0,2372 verbrauchten 8.3 ccm.
N-Thiosulfatlösung = 44,43 % J.

Gefunden:	I	II
J	44,45 %	44,43 %.

Berechnet für $C_{11}H_{10}NO_2J \cdot J_2$.
$J_2 = 44,64\,\%$.

Das Hydrastin spaltet sich demnach bei der Einwirkung von Jod auf dasselbe, entsprechend folgender Gleichung:

$$C_{21}H_{21}NO_6 + 6J + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{10}NO_2J \cdot J_2 + 3HJ.$$

in Opiansäure und einen Körper von der Formel $C_{11}H_{10}NO_2$, welchem ich den Namen: „Hydrastonin" beilegen möchte.

Das Narkotin bildet wie Roser[1]) gezeigt hat, in gleicher Weise behandelt, neben Opiansäure ein Trijodid nach nebenstehender Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + 6J + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{12}NO_3J \cdot J_2 + 3HJ.$$

Letzterer Forscher erhielt aus dem Trijodide nach Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff zwei Körper: das Jodtarkoninmethyljodid

$$C_{11}H_8JNO_3 \cdot CH_3J.$$

und das Tarkoninmethyljodid.

$$C_{11}H_9NO_3 \cdot CH_3J.$$

Es ist nicht unmöglich, dass aus dem Trijodide, welches ich aus Hydrastin erhielt, unter anderen Bedingungen analog dem Jodtarkoninmethyljodid und Tarkoninmethyl-

1) Annalen d. Chemie. B. 245. S. 312. 1888.

jodid, auch zwei Körper dargestellt werden können, indessen konnte der Weg hierzu noch nicht gefunden werden.

W. Roser[1]) erhielt ferner durch Umsetzung des Tarkoninmethylchlorids mit Silberoxyd eine Ammoniumbase, welche bei heftigem Kochen mit Wasser sich in Methyltarkoninsäure und Formaldehyd, welcher mit den Wasserdämpfen entweicht, spaltet.

Unter diesen Umständen musste es von hohem Interesse sein, die aus dem Hydrastoninjodid durch Behandeln mit Silberoxyd erhaltene Base in der gleichen Richtung zu untersuchen.

Ich habe daher die aus dem Jodid durch Silberoxyd erhaltene Base zunächst in gleicher Weise behandelt, wie dies von W. Roser mit der aus Tarkoninmethylchlorid erhaltenen Base geschehen ist.

Allein es trat hier beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung in gleichem Sinne ein.

Fernerhin habe ich das Jodid mit Barytwasser einige Stunden stark gekocht und hernach das überschüssige Baryum wieder mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden.

Beim Eindampfen der Lösung nahm dieselbe eine rothbraune Farbe an. Zur näheren Kennzeichnung der darin gelösten Verbindung behandelte ich die Lösung mit Chlorsilber und stellte daraus das Platinsalz dar.

Dasselbe lieferte bei der Analyse folgende Procentzahlen:

I. 0,2005 gaben 0,2484 CO_2
= 33,78 % C und
0,0508 H_2O = 2,81 % H.

II. 0,1575 lieferten 0,0395 Platin
= 25,07 % Pt.

Gefunden: C = 33,78 %
H = 2,81 %
Pt = 25,07 %.

Berechnet für $(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2\ PtCl_4$.
C = 33,70 %
H = 2,55 %
Pt = 24,87 %.

---

1) Annalen d. Chemie. B. 245. S. 312. 1888.

Demnach hat auch durch die Einwirkung des Baryts keine Umwandlung des Hydrastoninjodids, unter Abspaltung von Formaldehyd stattgefunden, und es zeigt sich somit hierin ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Spaltungsprodukt des Narkotins und dem des Hydrastins.

Es gewinnt hiernach den Anschein, als ob gerade die CH^2O-Gruppe, welche aus dem Tarkoninmethylhydroxyd als Formaldehyd austritt, in dem Hydrastin fehlt, und es diese Gruppe ist, welche den Unterschied in der Zusammensetzung zwischen Narcotin und Hydrastin bedingt. —

Durch Einwirkung von Chlorsilber auf das Hydrastoninjodid in der Kälte und Verdunsten des Filtrats im Exsikkator erhielt ich das Chlorid dieser Verbindung in Gestalt von weissen langen nadelförmigen Krystallen.

Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung fluorescirt bläulich und giebt mit Ammoniak und Kalilauge keine Fällung.

Die Verbindung krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, denn 0.2257 verloren bei 100° 0,0162 H_2O und 0,5455 lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0396 H_2O.

I. 0,2095 der bei 100° getrockneten Krystalle lieferten 0,1350 AgCl.

$= 15{,}97\,\%$ Cl.

II. 0,2212 gaben 0,1425 AgCl

$= 15{,}93\,\%$ Cl.

Gefunden:	I	II
Cl	15,97 %	15,93 %.

Berechnet für $C_{11}H_{10}NO_2Cl$

Cl = 15,88 %.

Mit Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid, sowie mit Kaliumdichromat und mit Pikrinsäure geht die Lösung des Chlorids gut krystallisirbare Verbindungen ein. Das Platinsalz bildet kleine Krystalle ohne Krystallwasser, welche in heissem Wasser sehr schwer löslich sind.

I. 0,2990 des bei 100° getrockneten Doppelsalzes gaben 0,0740 Platin

$= 24{,}74\,\%$ Pt.

II. 0,1580 gaben 0,0395 Platin
= 25,00% Pt.

Gefunden I II
Pt = 24,74% 25,00%.

Berechnet für $(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2PtCl_4$.
Pt = 24,81%.

Das Goldsalz ist ebenfalls in heissem Wasser schwer löslich, es krystallisirt in feinen gelben Nadeln ohne Krystallwasser.

I. 0,1545 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0585 Au = 37,86%.

II. 0,2402 lieferten 0,0900 Gold
= 37,47%.

Gefunden I II
Au 37,86% 37,47%.

Berechnet für $C_{11}H_{10}NO_2Cl \cdot AuCl_3$.
Au = 37,47%.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet federbartartige weisse Krystalle, welche in Wasser leichter löslich sind, als die beiden vorigen Doppelsalze.

I. 0,1900 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1660 AgCl
= 21,57% Cl.

II. 0,2552 gaben 0,1215 HgS.
= 41,06% Hg.

Gefunden
Hg = 41,06%
Cl = 21,57%.

Berechnet für $C_{11}H_{10}NO_2Cl \cdot HgCl_2$.
Hg = 40,44%
Cl = 21,53%.

Phytosterin.

$C_{26}H_{44}O + H_2O$.

Ausser Berberin und Hydrastin habe ich aus der Wurzel von Hydrastis canadensis Phytosterin isolirt, dessen Vorkommen in dieser Wurzel bisher nicht bekannt war.

Das Phytosterin setzt sich bei längerem Stehen aus dem flüssigen Extrakte neben Berberin, Berberinphosphat und Hydrochlorat als mehr oder minder dicker Bodensatz ab. Ich habe dasselbe auch aus besagtem Bodensatze gewonnen, indem ich denselben zunächst durch Filtriren und Auswaschen vom Extraktivstoffe befreite.

Alsdann habe ich das Phytosterin durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle in reinerem Zustande erhalten.

Das noch beigemengte Berberin entfernte ich in der Weise, dass ich das Gemenge mit Salzsäure ansäuerte und das Phytosterin mit Aether extrahirte.

Nach dem Verjagen des Aethers habe ich den Rückstand mit alkoholischer Kalilauge in der Wärme behandelt, um das noch anhaftende Fett zu verseifen, und dann habe ich das Phytosterin wieder mit Chloroform ausgezogen.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol habe ich dasselbe schliesslich in reinem Zustande erhalten.

Es krystallisirt in kleinen Blättchen mit 1 Mol. H_2O, deren Schmelzpunkt bei 133° liegt.

I. 0,2132 Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,0108 Wasser

$= 5{,}06\,\%\ H_2O$

Berechnet für $C_{26}H_{44}O + H_2O$

$H_2O = 4{,}61\,\%$.

Die Analyse ergab die Prozentzahlen, welche von der Formel desselben gefordert werden.

I. 0,1856 lieferten 0,5162 CO_2

$= 83{,}43\,\%$ C und

0,2862 $H_2O = 11{,}77\,\%$ H.

Gefunden:

C $= 83{,}43\,\%$

H $= 11{,}77\,\%$.

Berechnet für: $C_{26}H_{44}O$

C = 83,87%

H = 11,82%.

Ausserdem gab das Phytosterin folgende charakteristische Reaktionen:

Schichtet man etwa 0,1 Phytosterin, in 5 ccm Chloroform gelöst, im Reagircylinder über einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine braunrothe Zone, welche an die Farbe des Broms erinnert. Schüttelt man dann das Gemisch um und lässt die Chloroformlösung in einem Porzellanschälchen verdunsten, so tritt zunächst eine blaue und darauf grüne bis grünlich-gelbe Färbung ein.

Tropft man conc. Schwefelsäure in eine kalt gehaltene Lösung von Phytosterin in Essigsäureanhydrid, so färbt sich die Lösung vorübergehend rosenroth, dann intensiv blau.

Das dritte Alkaloid der Hydrastiswurzel vermuthete ich in dem eingangs erwähnten Niederschlage, welchen ich durch Zusatz von Gerbsäurelösung zu dem ammoniakalischen Filtrat vom Hydrastin erhielt.

Ich habe denselben zur ev. Gewinnung des Canadins mit Bleioxyd im Ueberschuss behandelt und das Gemenge zur Trockne verdampft. Den Rückstand habe ich mit Alkohol sowie mit Aether völlig erschöpft, wobei eine harzige Masse resultirte.

Die letztere habe ich eingedampft, mit Sand verrieben und zuerst mit Aether und dann mit Alkohol extrahirt.

Aus der ätherischen Lösung erhielt ich eine geringe Menge von Krystallen, welche indessen nur aus Hydrastin bestanden.

Von dem Alkohol wurde aus der Masse nichts mehr ausgezogen, und es gelang mir nicht, ausser dem Hydrastin, noch einen alkaloidartigen stickstoffhaltigen Körper zu gewinnen.

Die Zusammenstellung der Resultate dieser Arbeit ist folgende:

1. Aus der Wurzel von Hydrastis canadensis erhielt ich eine Ausbeute von 1,37%, aus dem Rohhydrastin von 38% und aus dem Fluidextrakte von 1,1% Hydrastin.

2. Von Salzen des Hydrastins habe ich als neutrale Verbindungen dargestellt: das chlorwasserstoffsaure, brom- und jodwasserstoffsaure Hydrastin, ferner das schwefelsaure Hydrastin und das Hydrastin-Goldchlorid.

3. Das Hydrastin enthält zwei Methoxylgruppen, das „Hydrastinin" dagegen keine.

4. Das Narkotin verhält sich bei der Oxydation mit Chromsäure analog dem Hydrastin, es liefert Opiansäure und Cotarnin.

5. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird Narcotin in Hemipinsäure und Cotarnin gespalten.

6. Die Hemipinsäuren aus Narcotin, Hydrastin und Berberin sind identisch.

7. Bei der Oxydation des Narcotins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung wird Opiansäure und wahrscheinlich zunächst Cotarnin gebildet.

8. Narcotin spaltet sich bei der Destillation im Wasserstoffstrome in Meconin und Trimethylamin.

9. Hydrastin liefert bei der Destillation im Wasserstoffstrome dieselben Spaltungsprodukte wie Narcotin.

10. Aus Hydrastinjodäthyl erhielt ich durch Einwirkung von Kalilauge „Aethyl-Hydrastin".

11. Essigsäureanhydrid wirkt auf Hydrastin nicht zersetzend ein.

12. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrastin entsteht ein Condensationsprodukt.

13. Auf Narcotin wirkt Acetylchlorid nicht zersetzend ein.

14. Benzoylchlorid wirkt weder auf Hydrastin noch auf Narcotin zersetzend ein.

15. Jod spaltet Hydrastin in Opiansäure und Hydrastonin.

16. Aus Hydrastoninjodid und aus Hydrastoninhydroxyd kann durch Kochen mit Barytwasser, bezüglich mit Wasser allein, kein Formaldehyd abgespalten werden: Unterschied von Tarconinmethyljodid.

17. In der Wurzel von Hydrastis canadensis ist neben Berberin und Hydrastin

„Phytosterin“

enthalten.

Marburg, Laboratorium des Pharm. Chem. Instituts
im Januar 1889.